

Al-Mg-Sc-Zr 合金中初生相的析出行为

杜 刚, 杨 文, 闫德胜, 戎利建

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 利用扫描电子显微镜(SEM)和电子探针(EPMA)研究液态金属的冷却速率对 Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr(质量分数, %)合金中初生相的结构、形貌及成分的影响。结果表明: 在较低的冷却速率下(随炉冷却), 液态金属中析出的初生相为 $L1_2$ 结构的 $Al_3(Sc, Zr)$ 相和 DO_{23} 结构的 $Al_3(Zr, Sc)$ 相。初生 $Al_3(Sc, Zr)$ 相为 Zr 溶解在 Al_3Sc 相中的固溶体, 具有复杂的形貌和较高的体积分数; 当冷却速率较大时(钢模具冷却), DO_{23} 结构的 $Al_3(Zr, Sc)$ 相的析出受到抑制而形成 $L1_2$ 结构的 $Al_3(Sc, Zr)$ 相或亚稳态的 $Al_3(Zr, Sc)$ 相; 当冷却速率足够大时(铜模具冷却), $\alpha(Al)$ 基体在较高的过冷度下快速结晶, 初生相的形成完全受到抑制。

关键词: 铝合金; Al-Mg-Sc-Zr 合金; 初生相; 冷却速率; 显微组织

中图分类号: TG146.2 文献标志码: A

Precipitation behaviors of primary phases in Al-Mg-Sc-Zr alloy

DU Gang, YANG Wen, YAN De-sheng, RONG Li-jian

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The effects of cooling rate on microstructures, morphology and composition of the primary precipitates in an Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr alloy were studied by SEM and EPMA. The results show that, at slower cooling rate (furnace cooling), the primary precipitates consist of $L1_2$ structured $Al_3(Sc, Zr)$ and DO_{23} structured $Al_3(Zr, Sc)$ phases, which have complex shapes and higher volume fraction. At moderate cooling rate (iron mould), the DO_{23} structured $Al_3(Zr, Sc)$ is suppressed while cubic and $L1_2$ structured $Al_3(Sc, Zr)$ or metastable $Al_3(Zr, Sc)$ form, which have lower volume fraction but higher number density. At rapid cooling rate (copper mould), the $\alpha(Al)$ quickly solidifies due to the large undercooling while the formation of precipitate is suppressed.

Key words: aluminium alloy; Al-Mg-Sc-Zr alloy; primary phase; cooling rate; microstructure

合金元素 Sc 具有强烈细化 Al 合金晶粒的作用。当 Al 合金中 Sc 的含量超过共晶成分时, 液相中能够形成大量的初生 Al_3Sc 相颗粒并成为 $\alpha(Al)$ 基体的异质形核中心^[1-3]。加入 Zr 或 Ti 后不但明显降低形成初生相所需的最低 Sc 含量还可以获得更好的细化晶粒的效果^[4-5]。YIN 等^[6]研究发现铸态 Al-5Mg-0.2Sc-0.1Zr(质量分数, %) 合金的晶粒尺寸可被细化至 42 μm , 而 Al-5Mg-0.6Sc(质量分数, %) 合金的平均晶粒尺寸为 72 μm 。

$Al_3Sc/Al_3(Sc,Zr)$ 初生相的形成对于 Al 合金的组织 and 力学性能具有重要的意义。首先, 初生相细化晶粒的能力要受到其结构^[2-3]、形貌和尺寸等因素影响。其次, 通过控制初生相的析出行为还可以将更多的 Sc 和 Zr 元素固溶在 $\alpha(Al)$ 基体中, 从而在随后的形变热处理过程中析出更多的二次 $Al_3(Sc, Zr)$ 相颗粒以提高变形合金强度和再结晶温度^[7-9]。另外, 初生相的生成也会对 Al-Mg 合金的耐腐蚀性和塑性产生影响^[10-11]。

目前, 已有研究结果表明凝固过程中液态金属的

冷却速率能够对 Al-Sc、Al-Zr 二元合金中 Al_3Sc 、 Al_3Zr 相的形貌产生影响^[2-3, 12]。但是, 冷却速率对 Al-Mg-Sc-Zr 四元合金中初生相析出行为的影响目前尚不清楚。本文作者通过设计不同的冷却条件研究冷却速率对 Al-Mg-Sc-Zr 合金中初生相的结构, 形貌和成分的影响。

1 实验

实验合金成分为 Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr(质量分数, %), 铝液经过精炼后分别在 3 种冷却条件下凝固: 1) 在 720 °C 下将 200 g 铝液浇入氧化铝坩埚中, 坩埚置于箱式电阻炉中保温 10 min 后随炉冷却(合金 1), 冷却速率约为 2 °C/min; 2) 铝液在 720 °C 下浇入预热钢模具中获得质量为 15 kg 的铸锭(合金 2); 3) 铝液在 720 °C 下浇入铜模具中获得尺寸为 23 mm × 23 mm × 40 mm 的铸锭(合金 3)。

采用扫描电子显微镜(SEM)对铸态组织中的初生相形貌进行观察。初生相中的元素分布在 EPMA-1610 型电子探针上进行分析, 并通过能谱仪(EDX)进行定量分析。为观察各种初生相的表面形貌, 对金相观察后的试样进行过腐蚀处理。腐蚀液为 2.5 mL HNO_3 , 1.5 mL HCl , 1.0 mL HF , 100 mL H_2O , 浸蚀时间约为 5 min。在 Rigaku D/Max-2500PC 型衍射仪上进行结构分析, 所用试样均为过腐蚀处理后的试样。

2 结果与讨论

2.1 缓慢冷却合金

由于合金中 Sc 和 Zr 的含量较少, 试样经过腐蚀后进行 XRD 测试以提高初生相的衍射强度, 因此, 得到的初生相的体积分数高于实际水平。图 1 所示为炉冷合金铸态组织中初生相的 XRD 谱和形貌。从衍射结果(图 1(a))可以看出, 合金 1 中生成了 $L1_2$ 和 $D0_{23}$ 结构的两种初生相。根据成分和形貌的可将初生相分为 3 类。图 1(b)中长条形的白色析出相为 $D0_{23}$ 结构的 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相。图 2 所示为合金 1 中初生相的 EPMA 结果。从图 2 中可看出, 该相中的含量较高, 并含有微量 Sc, EDX 分析结果表明该相中 Sc 的含量低于 1%(质量分数, %), 由此可将此类相看作是微量 Sc 溶解在 Al_3Zr 中的固溶体。图 1(b)中颜色较暗的析出相为 Al_3Sc , 由于该相中几乎不含有 Zr 原子因而衬度较暗。其余形状较为复杂的初生相, 其中的 Sc 和 Zr 含

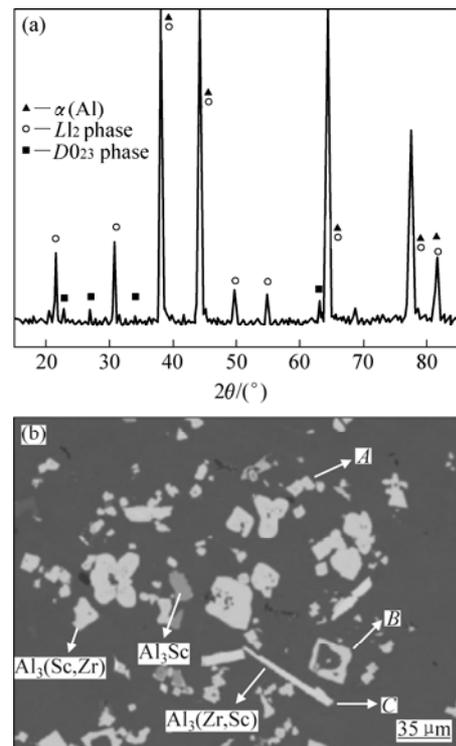


图 1 合金 1 中初生相的 XRD 谱和形貌

Fig.1 XRD pattern (a) and morphology (b) of primary precipitates in alloy 1

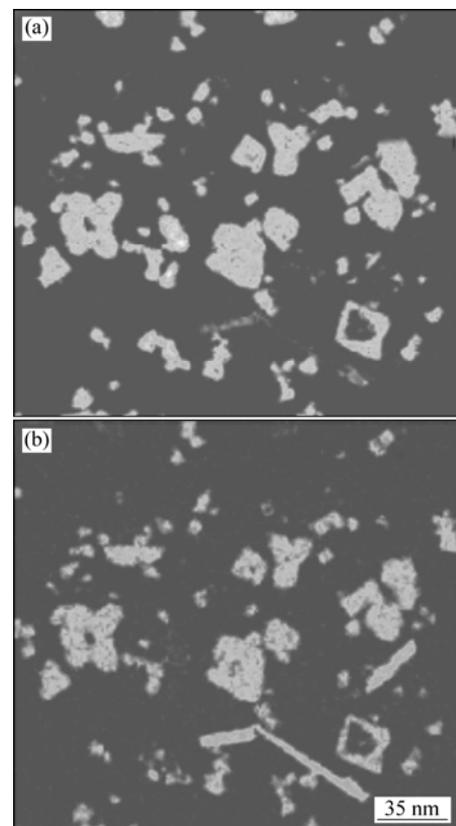


图 2 合金 1 中初生相的 EPMA 结果

Fig.2 EPMA results of Sc (a) and Zr (b) mappings of primary precipitates in alloy 1

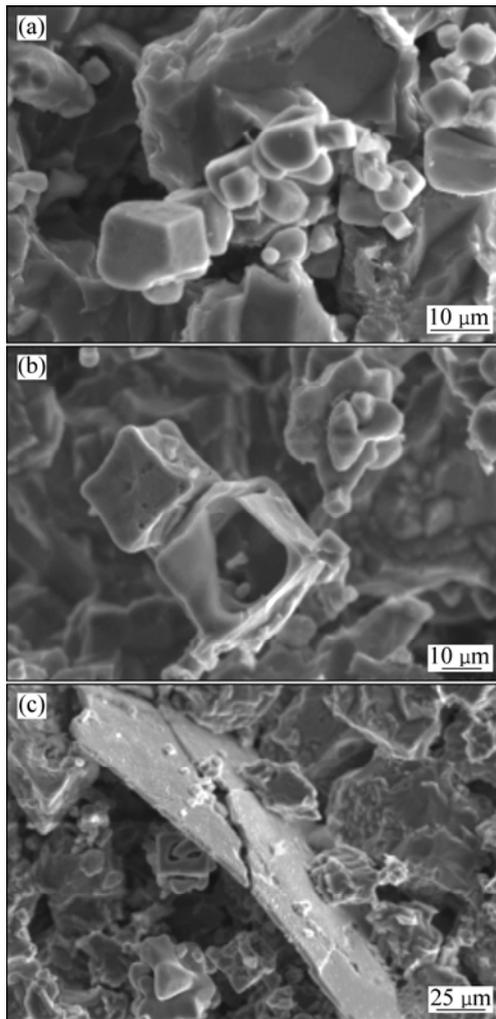


图 3 图 1(b)中初生相的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of precipitates A (a), B (b) and C (c) marked in Fig.1(b)

量较高。EDX 分析结果表明该相中的化学配比为 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ (Al 和 Sc+Zr 的摩尔比为 3:1)。从图 1(b) 可以看出, $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相占有最大体积分数。另外, 衍射图谱中 L_{12} 相的衍射强度明显高于 D_{023} 相的, 表明 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相与 Al_3Sc 相具有相同的 L_{12} 结构。据此可以认为 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相是 Zr 在 Al_3Sc 相中的固溶体。

图 3 所示为过腐蚀处理后获得的初生相的表面形貌。由图 3 可看出, 由于初生相的电位相对较高, 在腐蚀过程中, 周围的 $\alpha(\text{Al})$ 基体受到侵蚀从而显露出初生相的表面形貌。在较慢的冷却速率下, 合金 1 中初生相比较大。在图 3(a) 中可以看到, 由若干连在一起的小相颗粒组成的初生相团簇, 这种形貌非常类似于过共晶 Al-Sc 合金中的 Al_3Sc 相团簇^[3]。这种团簇状形貌是由于初生相在较小的冷却速率下形核较难引起

的, 在金相观察时会呈现出各种复杂形貌(见图 1(b) 中 A)。在图 3(b) 可看到一个内部为空腔的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相颗粒。该颗粒具有规则的立方外形, 金相形貌为包含有 $\alpha(\text{Al})$ 的环形(见图 1(b) 中 B)。颗粒内部的空腔是 $\alpha(\text{Al})$ 被腐蚀掉后产生的, 表明该颗粒具有一种内部为 $\alpha(\text{Al})$ 外层为 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相的复合结构。一般认为在凝固过程中初生相先于 $\alpha(\text{Al})$ 基体生成^[2, 13], 然而, 这种复合结构证明在较小的冷却速率下初生相也可以在已经结晶的 $\alpha(\text{Al})$ 表面形核并长大。图 3(c) 所示为片状 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 初生相的形貌, 其金相形貌为图 1(b) 中 C 所示的长方条形。从图 1(b) 中可以发现一些较小的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 初生相附着在其表面。这可能是由于 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相的形成温度高于 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相的所致。

2.2 钢模冷却合金

图 4 所示为钢模冷却 Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr 合金中初生相的 XRD 谱。从图 4 中的 XRD 谱中可以看出, 合金 2 中初生相的体积分数明显低于合金 1 的, 且只有 L_{12} 结构的初生相生成。说明在冷却速率增大的情况下, D_{023} 相的析出受到抑制。EDX 结果表明, 合金 2 中的初生相具有 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 的成分, Zr 在 (Sc+Zr) 中的含量为 50%~60% (质量分数)。虽然 D_{023} 结构的 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相的形成受到了抑制, 但仍然有可能生成 L_{12} 结构的 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相。在较大的冷却速率下, 二元合金中具有 L_{12} 结构的 Al_3X 相 (X=Zr, Hf) 会代替平衡态的初生相生成^[12, 14-15]。在钢模冷却的合金中, 如果 Al_3Zr 相以亚稳态的形式析出, Sc 原子溶解在 Al_3Zr 中将形成 L_{12} 结构的 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相。这种具有 L_{12} 结构的 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相是一种非平衡的化合物。亚稳态的 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相和 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相具有相同的晶体结构并且晶格常数非常接近, 因此不能排除生成前者的可能。由图 4 可看出, 虽然合金 2 中初生相总的质量分数低于合金 1 的, 但合金 2 中的初生相具有更多的颗粒数量。

图 5 所示为合金 2 中初生相的截面形貌和表面形貌。由图 5 可看出, 在晶粒内和晶界处存在尺寸小于 10 μm 的初生相颗粒。绝大多数 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相具有图 5(b) 所示的立方外形。当沿不同晶面截取时, 则会出现正方、长方或三角等形貌。

2.3 快速冷却的合金组织

图 6 所示为用铜模具凝固得到的 Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr 合金的铸态显微组织。由图 6 可看出, 用铜模具冷却的试样中没有发现初生相的存在。合金 3 中晶粒尺寸大约为 150 μm , 明显大于合金 2 中 50 μm 的水平。

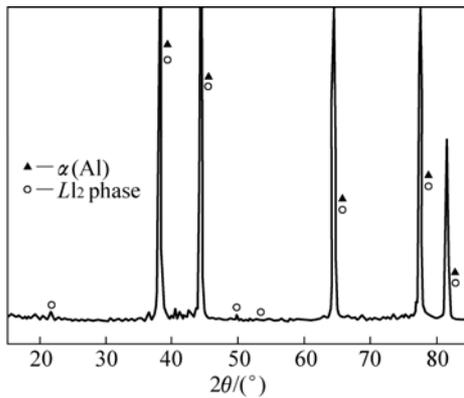


图4 钢模冷却 Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr 合金中初生相的 XRD 谱
Fig.4 XRD pattern of primary precipitates in Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr alloy with steel mould

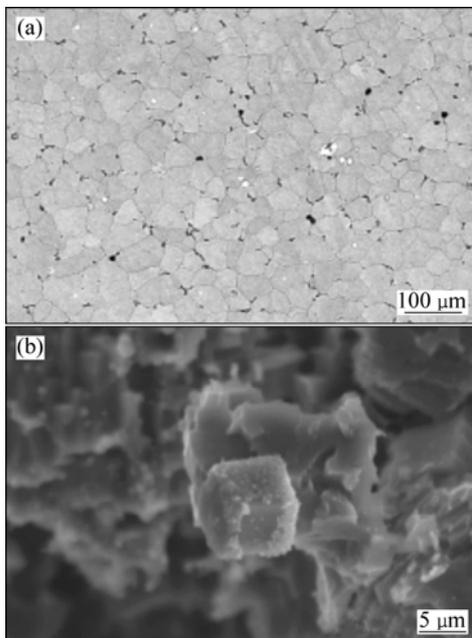


图5 钢模冷却 Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr 合金中初生相截面和表面的形貌

Fig.5 Morphologies of section (a) and surface (b) of primary precipitates in Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr alloy with steel mould

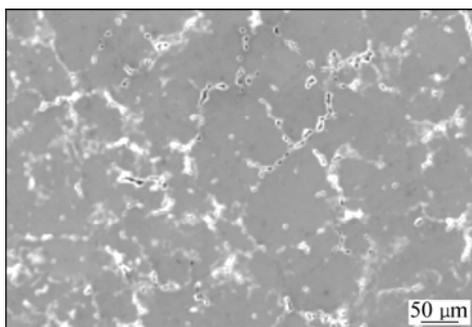


图6 铜快速冷却 Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr 合金的铸态显微组织
Fig.6 As-casting microstructure of rapidly cooled Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr alloy with copper mould

在同样的条件下,合金3获得更大的过冷度。本应该产生更小的晶粒尺寸,但由于充当 $\alpha(\text{Al})$ 形核中心的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 初生相的形成受到抑制,合金3的晶粒尺寸反而较为粗大。通常情况下,初生相会在 $\alpha(\text{Al})$ 的结晶之前析出成为后者的形核中心。但当冷却速率增大到一定水平时,较大的过冷度使 $\alpha(\text{Al})$ 快速降温并结晶。从热力学的角度来看初生相的形成有利于体系自由能的降低。但是,这个过程也是Sc和Zr原子扩散的过程,需要满足一定的动力学条件。当液态金属的冷却速率过快时,液态金属中的Sc和Zr原子来不及扩散就被固溶在固态的 $\alpha(\text{Al})$ 中,从而抑制初生相的形成。

2.4 冷却速率对初生相形成的影响

在合金的凝固过程中,液态金属的冷却速率同时影响初生相和 $\alpha(\text{Al})$ 基体的形核和长大过程。在合金1中,由于冷却速率较小, $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 和 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相在 $\alpha(\text{Al})$ 基体开始凝固前形成并生长至较大尺寸(见图3)。在合金2中,较大的冷却速率一方面增加初生相颗粒的形核数量,另一方面也增大 $\alpha(\text{Al})$ 基体的过冷度。初生相长大至一定尺寸后,由于 $\alpha(\text{Al})$ 在颗粒表面形核而停止生长。因此,合金2中初生相的尺寸较小(见图5(a))。在合金3中,液态金属的温度迅速下降至 $\alpha(\text{Al})$ 的液相温度以下,在强烈的过冷作用下, $\alpha(\text{Al})$ 快速形核长大,从而抑制初生相的生成。

上述实验结果表明,液态金属的冷却速率能够对初生相的析出行为产生强烈的影响。随着冷却速率的加快,Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr合金中初生相的数量减少甚至消失。当初生相的析出受到抑制后,相应的Sc和Zr原子进入过饱和的 $\alpha(\text{Al})$ 固溶体中;在随后的冷却和热处理过程中,将会从过饱和固溶体中析出更多的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 沉淀相颗粒,从而提高合金的强度和冷变形后的再结晶温度^[16-17]。

3 结论

1) 在较低的冷却速率下(随炉冷却),初生相为 $L1_2$ 结构的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相和 $D0_{23}$ 结构的 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相,随炉冷却的合金中初生相具有复杂的形貌和较大的尺寸。

2) 在较大的冷却速率下(钢模冷却), $D0_{23}$ 结构的 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相的析出受到抑制而生成 $L1_2$ 结构的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相或亚稳态的 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 相。钢模冷却的合金中初生相的体积分数较少,但形成的颗粒数量很多。

3) 快速冷却时(铜模冷却), $\alpha(\text{Al})$ 在初生相形成之

前快速形核长大,初生相的析出完全受到抑制。

REFERENCES

- [1] GSCHNEIDNER K A, CALDERWOOD F W. The Al-Sc (aluminum-scandium) system[J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1989, 10(1): 34–36.
- [2] NORMAN A F, PRANGNELL P B, MCEWEN R S. The solidification behaviour of dilute aluminium-scandium alloys[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(16): 5715–5732.
- [3] HYDE K B, NORMAN A F, PRANGNELL P B. The effect of cooling rate on the morphology of primary Al_3Sc intermetallic particles in Al-Sc alloys[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(8): 1327–1337.
- [4] LIU Z X, LI Z J, WANG M X, WENG Y G. Effect of complex alloying of Sc, Zr and Ti on the microstructure and mechanical properties of Al-5Mg alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 483/484: 120–122.
- [5] ZENG F H, XIA C Q, GU Y. The 430 °C isothermal section of the Al-4Mg-Sc-Zr quaternary system in the Al-rich range[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 363(1/2): 175–181.
- [6] YIN Z M, PAN Q L, ZHANG Y H, JIANG F. Effect of minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg based alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 280: 151–121.
- [7] SEIDMAN D N, MARQUIS E A, DUNAND D C. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(16): 4021–4035.
- [8] KARNESKY R A, MENG L, DUNAND D C. Strengthening mechanisms in aluminum containing coherent Al_3Sc precipitates and incoherent Al_2O_3 dispersoids[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(4): 1299–1308.
- [9] LIU F C, MA Z Y. Achieving exceptionally high superplasticity at high strain rates in a micrograined Al-Mg-Sc alloy produced by friction stir processing[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(8): 882–885.
- [10] CAVANAUGH M K, BIRDILIS N, BUCHHEIT R G, BOVARD F. Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al_3Sc in high strength Al-alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(11): 995–998.
- [11] KENDIG K L, MIRACLE D B. Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(16): 4165–4175.
- [12] HORI S, SAJI S, TAKEHARA A. Structure of rapidly solidified Al-Zr alloys and its thermal stability[C]//MASUMOTO T, SUZUKI K. *Proceeding of 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals*. Tokyo: Japan Institute of Metals, 1981: 1545–1548.
- [13] DAVYDOV V G, ROSTOVA T D, ZAKHAROV V V, FILATOV Y A, YELAGIN V I. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 280(1): 30–36.
- [14] HORI S, UNIGAME Y, FURUSHIRO N, TAI H. Phase decomposition in splat quenched Al-6% Hf alloy[J]. *Journal of the Japan Institute of Light Metals*, 1982, 32: 408–412.
- [15] NORMAN A F, TSAKIROPOULOS P. Rapid solidification of Al-Hf alloys: Solidification microstructures and decomposition of solid solutions[J]. *International Journal of Rapid Solidification*, 1991, 6(3): 185–213.
- [16] JONES M J, HUMPHREYS F J. Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al_3Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(8): 2149–2159.
- [17] APPS P J, BERTA M, PRANGNELL P B. The effect of dispersoids on the grain refinement mechanisms during deformation of aluminium alloys to ultra-high strains[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(2): 499–511.

(编辑 李艳红)